

PAT-NO: JP359115786A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59115786 A

TITLE: WET OXIDATION TREATMENT OF WASTE WATER

PUBN-DATE: July 4, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KIMOTO, SANEMI

HARADA, YOSHIAKI

UEDA, TOMONORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

OSAKA GAS CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP57225285

APPL-DATE: December 21, 1982

INT-CL (IPC): C02F001/74

US-CL-CURRENT: 210/761

ABSTRACT:

PURPOSE: To remove simultaneously ammonia and COD components by bringing the waste water contg. COD components and ammonia into a wet oxidation reaction in the presence of a specific catalyst under specific conditions.

CONSTITUTION: A corrosion-resistant granular carrier formed of a ceramic material, such as titania, or zirconia, or a porous metallic material, such as

Ni, Ti or high Ni alloy is put in a reactor, and waste water of ≥ 9 pH contg. phenol, cyanide, thiocyanide, oil, thiosulfate and other COD components and ammonia is put therein. Water-soluble Ru salt, such as RuCl_2 and water-soluble Pd salt, such as PdCl_2 , as a component source for catalytic activity are put therein to deposit Ru and Pd on the surface of the catalyst, thereby producing a catalyst. The waste water is maintained at about $100 \sim 370^\circ\text{C}$ and under the pressure under which it maintains a liquid phase, then gas contg. O_2 $1 \sim 1.5$ times the theoretical amt. necessary for decomposing COD and ammonia is supplied to said water to cause a wet oxidation and thereafter the pH is adjusted to $5 \sim 8$ by an alkaline material whereby the COD components and ammonia are converted to non-pollutive components such as N_2 , CO_2 , water or the like.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

----- KWIC -----

Abstract Text - FPAR (2):

CONSTITUTION: A corrosion-resistant granular carrier formed of a ceramic material, such as titania, or zirconia, or a porous metallic material, such as Ni, Ti or high Ni alloy is put in a reactor, and waste water of ≥ 9 pH contg. phenol, cyanide, thiocyanide, oil, thiosulfate and other COD components and ammonia is put therein. Water-soluble Ru salt, such as RuCl_2 and water-soluble Pd salt, such as PdCl_2 , as a component source for catalytic activity are put therein to deposit Ru and Pd on the surface of the catalyst, thereby producing a catalyst. The waste water is maintained at about $100 \sim 370^\circ\text{C}$ and under the pressure under which it maintains a liquid phase, then gas contg. O_2 $1 \sim 1.5$ times the theoretical amt. necessary for decomposing COD and ammonia is supplied to said water to cause a wet oxidation and thereafter the pH is adjusted to $5 \sim 8$ by an alkaline material whereby the COD components and ammonia are converted to non-pollutive components such as N_2 , CO_2 , water or the like.

Current US Cross Reference Classification - CCXR (1):

210/761

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—115786

⑪ Int. Cl.³
C 02 F 1/74

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
6923—4D

⑬ 公開 昭和59年(1984)7月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 廃水の湿式酸化処理方法

大阪市東区平野町5丁目1番地
大阪瓦斯株式会社内

⑮ 特 願 昭57—225285

⑯ 発 明 者 上田僚則

⑰ 出 願 昭57(1982)12月21日

大阪市東区平野町5丁目1番地
大阪瓦斯株式会社内

⑱ 発 明 者 木本実美

大阪市東区平野町5丁目1番地
大阪瓦斯株式会社内

⑲ 出 願 人 大阪瓦斯株式会社

大阪市東区平野町5丁目1番地

⑳ 発 明 者 原田吉明

㉑ 代 理 人 弁理士 三枝英二 外2名

明 細 書

発明の名称 廃水の湿式酸化処理方法

特許請求の範囲

耐蝕性粒状担体を収容する反応器に pH 9 以上の廃水と水溶性のルテニウム塩とパラジウム塩の少なくとも1種とを供給して該粒状担体表面にルテニウム及び／又はパラジウムを析出させ、該廃水を約 100～870℃の温度且つ該廃水が液相を保持する圧力に保ちつつ、廃水中の COD 成分及び／又はアンモニアを分解するに必要な理論酸素量の約 1～1.5 倍量の酸素を含有するガスの供給下に該廃水を湿式酸化するとともに、湿式酸化後の液の pH が約 5～8 となる様に湿式酸化反応系にアルカリ物質を添加することを特徴とする廃水の湿式酸化処理方法。

発明の詳細な説明

本発明は、化学的酸素要求物質（以下 COD 成分と記す）及び／又はアンモニア（以下 NH₃と記

す）を含む廃水を触媒の存在下に湿式酸化することにより、これ等含有物質を窒素、炭酸ガス、水等に転換せしめて廃水の無害化を行なう方法に関する。

本発明に於て、水に含まれるアンモニアとは、水中解離によりアンモニウムイオンを形成し得るアンモニア化合物をも包含するものである。又 COD 成分には、フェノール、シアン化物、チオシアン化物、油分、チオ硫酸、亜硫酸、硫化物、隠蔽物質等をも包含するものである。

本発明者等は、従来技術では処理困難であるとしてきたアンモニア含有廃水の処理について研究を重ねた結果、特定の触媒の存在下且つ特定の条件下に湿式酸化反応を行なうことにより、その濃度に関係なくアンモニア除去或いはアンモニア、COD 成分等の同時除去を行なうことが出来、操作容易にして実用上の経済性を備えた廃水の処理技術を確立した（特願昭 51—95507 号、特

願昭52-110257号、特願昭58-155917号参照。これ等出願に開示された方法を一括して先願発明方法という)。これ等先願発明方法においては、担体上に予め触媒活性金属成分を担持させた担持触媒を使用している。しかるに、この様な担持触媒を使用する場合には、触媒表面に廃水中の金属成分、懸濁物質等が付着して、時には触媒活性を低下させる事例も存在することが見出された。この様な事態が生じた場合には、比較的短期間内に触媒を反応器外に取り出し、その再生を行なうか或いは触媒の取り替えを行なう必要がある。本発明者は、上記の如き操作上の若干の問題点を解決すべく、更に研究を重ねた結果、耐蝕性粒状担体を収容する反応器に廃水と水溶性の触媒活性成分とを供給する場合には、その目的を達成することが出来ることを見出し、本発明を完成するに到った。即ち、本発明は、耐蝕性粒状担体を収容する反応器にpH9以上の廃水と水溶性のルテニ

ウム塩とパラジウム塩の少なくとも1種とを供給して該粒状担体表面にルテニウム及び／又はパラジウムを析出させ、該廃水を約100～870℃の温度且つ該廃水が液相を保持する圧力に保ちつつ、廃水中のCOD成分及び／又はアンモニアを分解するに必要な理論酸素量の約1～1.5倍量の酸素を含有するガスの供給下に該廃水を湿式酸化するとともに、湿式酸化後の液のpHが約5～8となる様に湿式酸化反応系にアルカリ物質を添加することを特徴とする廃水の湿式酸化処理方法を提供するものである。

本発明方法において反応器に充填された状態で使用される耐蝕性粒状担体としては、チタニア、ジルコニア等のセラミクス材料並びにNi、Ti、Ti-Pd合金、高Ni合金等の金属製多孔質材料が例示される。担体は、球状、ペレット状、円柱状、破砕片状、粉末状等の種々の形態で使用可能である。反応塔容積は、液の空間速度が $0.5 \sim 10 \text{ l/Hr}$

(空塔基準)、より好ましくは $1 \sim 5 \text{ l/Hr}$ (空塔基準)となる様にするのが良い。使用する担体の大きさは、通常約 $3 \sim 5 \text{ mm}$ 、より好ましくは約 $5 \sim 25 \text{ mm}$ である。

本発明方法において、触媒活性成分源として使用する水溶性のルテニウム塩としては、 RuCl_3 、 Na_2RuO_4 、 K_2RuO_4 等が例示され、水溶性のパラジウム塩としては、 PdCl_2 、 PdSO_4 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 等が例示される。使用に際しては、これ等の塩の少なくとも1種を予め廃水に溶解させておくことが好ましいが、これ等塩の少なくとも1種を含む水溶液を廃水とは別個に反応器に供給しても良い。水溶性ルテニウム塩及び／又はパラジウム塩の使用量は、塩の溶解度、担体の充填量、廃水のCOD成分及び／又は NH_3 濃度等により大巾に変わりが、担体に対するルテニウム及び／又はパラジウムブラックの析出付着量が担体重量の $0.05 \sim 8\%$ 程度となる様にするのが好ましい。上記塩の

添加は、常時行なう必要はなく、触媒活性が低下して処理済水の水質が所定値を下回ることのない様に適宜行なえば良い。

本発明方法に依れば、COD成分及び／又はアンモニアを含む種々の廃水、例えばコークス炉プラント並びに石炭のガス化及び液化プラントに於て副生するガス液、これ等プラントでのガス精製に伴って生じる廃水、湿式脱硫塔及び湿式脱シアノ塔からの廃水、含油廃水、活性汚泥処理水、沈降活性汚泥、化学工場廃水、石油精製工場廃水、都市ゴミの熱分解等により生成する廃水、し尿、下水、下水汚泥、下水汚泥をチンマーマン法等の熱処理法に供した場合に生ずる廃水等の被酸化性の有機性及び／又は無機性物質を含有する廃水等が処理の対象となる。高温及び／又は高圧の系からの廃水进行处理の場合には、加熱及び／又は加圧の為のコストを低減することが出来るので、有利である。廃水中に過量の懸濁物質が含まれてい

る場合にはこれが本法による廃水処理装置を構成する機器類に付着してその効率を低下させる、例えば熱交換器表面に於ける伝熱係数の低下、反応器内に充填した担体表面への付着による活性低下等を生じさせるので、その濃度、組成等によつては処理に先立つてその全部又は一部を除去することが好ましい。或いはチンマーマン法のような無触媒液相酸化法により絶濁物質の一部を分解した後本発明方法を行なうか、又は本発明方法によりCOD成分の大部分及び／又はアンモニアの分解を主として行なつた後残余の絶濁物質を主とするCOD成分を無触媒液相酸化法により完全分解することにより、触媒に対する被毒を抑さえることも可能である。本発明方法に供される廃水のpHは、9以上なので、廃水の種類によつては、処理に先立つて、例えばカ性ソーダ、炭酸ソーダ、水酸化カルシウム等のアルカリ性物質により予め廃水のpH調整を行なうことが好ましい。

物質並びにアンモニアを窒素、炭酸ガス、水等によりまで酸化分解するに必要な理論酸素量から求められる。一般に理論酸素量の1～1.5倍量、より好ましくは1.05～1.2倍を使用する。酸素含有廃ガスを使用する場合には、ガス中の有害成分も同時に無害化されるという大きな利点が得られる。酸素含有ガスは、1段で又は2段以上に分岐して反応器に供給しても良い。更に酸素利用効率を高める為に、操作上及び経済上有利である場合には、反応器からの出ガスの一部又は全部を循環使用しても良い。

反応時の温度は、通常100～870℃、より好ましくは200～800℃とする。反応時の温度が高い程、アンモニア、有機性及び無機性含有物の除去率が高まり且つ反応塔内での廃水の滞留時間も短縮されるが、反面に於て設備費が大となるので、廃水の種類、要求される処理の程度、運転費、建設費等を総合的に考慮して定めれば良い。

湿式反応系へのアルカリ物質の添加は、処理液のpHが常に約5～8の範囲内におさまるに必要な量を必要な時期に行なえば良い。この様なアルカリ物質としては、上記廃水のpH調整に使用したと同様のものを使用することが出来る。廃水中に当初から含まれている成分の種類及び濃度等によつても異なるが、湿式酸化後の液pHが5～8の範囲にある限られた種類の廃水については、反応系へのアルカリ物質の供給を必須とする本発明方法を適用する必要はない。

本発明における酸素源としては、空気、酸素富化空気、酸素、酸素含有廃ガス等が挙げられる。酸素含有廃ガスとしては、不純物としてシアン化水素、硫化水素、アンモニア、硫黄化合物、有機硫黄化合物、窒素化合物、炭化水素等を含有していても差支えなく、これ等不純分も廃水中で同時に分解される。これ等ガスの供給量は、廃水中（又は廃水中及び廃ガス中）の有機性及び無機性

従つて反応時の圧力は、最低限所定温度に於て廃水が液相を保つ圧力であれば良い。

本発明方法によれば、担体表面に析出付着したルテニウム及び／又はパラジウムブラックの触媒活性が被毒あるいはシンタリング等により低下した場合に、水溶性のルテニウム塩及び／又はパラジウム塩を適宜反応器に供給することにより、触媒活性が容易に回復するので、触媒の再生或いは触媒の取り替えを行なうことなく、極めて長期にわたり廃水の湿式酸化処理を継続して行なうことが可能となつたものである。

実施例1

コークス炉に於て発生するガス液(COD5500ppm、全アンモニア量8800ppm、pH9.5)に液量500ml当りRuCl₃ 0.1gを溶解させ、空間速度2.0 l/hr(空塔基準)として円筒型反応塔最下部に供給する。液の質量速度は3.0 t/m²・hrである。一方酸素含有気体として空気を空間速度

65 l/hr (空塔基準、標準状態換算)として上記円筒型反応塔下部に供給する。該反応塔には径4mmのチタニア球が充填されている。

反応塔内部を温度250℃、圧力60 kg/cm²・Gに保持し、湿式酸化後の液のpHが約7.0となる様に48%カ性ソーダ溶液を供給しつつ、100時間連続的に湿式酸化処理を行なった。100時間経過時のCOD分解率は99%、NH₃分解率は99%以上であつた。

その後、RuCl₃を添加することなく、上記と同一条件下に上記ガス液の湿式酸化分解を更に100時間継続したところ、COD分解率は99%、NH₃分解率は97%であつた。

実施例2～9

第1表に示す直径4mmの耐蝕性球体及び水溶性金属塩を使用して各種の廃水を所定の条件下に湿式酸化処理した。金属塩添加を100時間継続し、次いで添加を停止して100時間経過後の結果は、

第1表に示す通りであつた。

尚、処理前の廃水のpHは、いずれも9～10に調整し、又処理済水のpHが約7.0となる様に反応塔に48%カ性ソーダ溶液を添加した。

第 1 表

実 施 例	2	3	4	5	6	7	8	9
耐 蝕 性 球 体	ZrO ₂	TiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	Ni
水 溶 性 金 属 塩	RuCl ₃	RuCl ₃	RuCl ₃	RuCl ₃	Na ₂ RuO ₄	K ₂ RuO ₄	PdCl ₂	RuCl ₃
同 上 添 加 量 (g/500cc)	0.2	0.05	0.1	0.08	0.15	0.15	0.01	0.1
廃 水	下水汚泥の 熱処理排水	ガス液	酒精工場 排 水	都市ゴミ 熱分解に 伴う排水	ガス液	ガス液	重質油の ガス化に 伴う排水	ガス液
同 上 NH ₃ 濃度 (ppm)	1000	3300	0	2800	3300	3300	340	3300
同 上 COD濃度 (ppm)	2480	5000	9400	4800	5500	5500	550	5000
同 上 空 間 速 度 (l/hr)	2	2	1.5	2	2	2	3	2
同 上 質 量 速 度 (ton/2hr)	8	8	2.5	8	8	8	8	8
供給空気空間速度 (l/hr)	40	90	60	80	100	100	15	95
温 度 (℃)	250	285	250	270	250	250	150	280
圧 力 (kg/cm ² ・G)	70	85	60	85	60	60	45	80
NH ₃ 分 解 率 (%)	98	97	—	99以上	99以上	99以上	99	98
COD 分 解 率 (%)	98	96	95	99	99	99	99以上	97